



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 55 612 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**B 01 D 71/02**  
B 01 D 61/00  
B 01 D 61/36

⑲ Aktenzeichen: 100 55 612.4  
⑳ Anmeldetag: 9. 11. 2000  
㉔ Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 55 612 A 1

⑦① Anmelder:

CREAVIS Gesellschaft für Technologie und  
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑦② Erfinder:

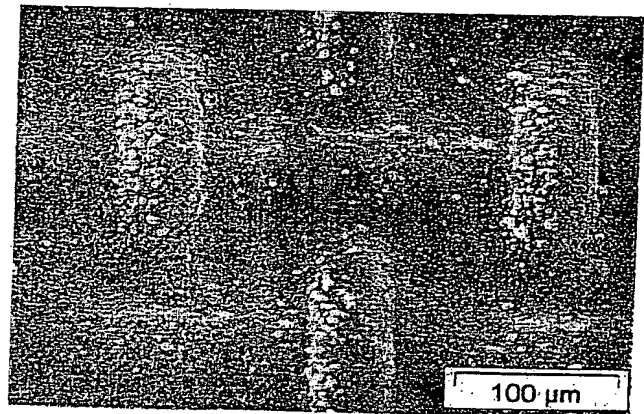
Hörpel, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem., 48301 Nottuln,  
DE; Hying, Christian, Dr. Dipl.-Chem., 46414 Rhede,  
DE; Kuppinger, Franz-Felix, Dr., 45768 Marl, DE;  
Penth, Bernd, Dr. Dipl.-Chem., 66822 Lebach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Membran, die als trennaktive Schicht eine Schicht aus Kristallen mit Molekularsiebeigenschaften aufweist, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung einer solchen Zeolith-Membran

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine anorganische Membran, welche als trennaktive Schicht eine Schicht aus Kristallen, die Molekularsiebeigenschaften aufweisen, enthält, eine Methode zur Herstellung solcher Membrane und deren Verwendung.

Für verschiedene chemische oder physikalische Prozesse, wie z. B. Stofftrennungsprozesse, werden Membrane eingesetzt. Häufig werden Membrane auf Basis von Polymeren eingesetzt. Diese Polymere sind relativ unbeständig gegenüber Lösemitteln und hohen Temperaturen. Vor diesem Hintergrund war es Ziel der vorliegenden Erfindung, eine anorganische Membran zur Verfügung zu stellen. Die erfindungsgemäße anorganische Membran besteht aus anorganischen Bestandteilen und zeichnet sich durch eine große Stabilität gegenüber Säuren und hohen Temperaturen aus. Erfindungsgemäß wird ein stoffdurchlässiges Trägermaterial mit den Komponenten einer Zeolith-Syntheselösung und/oder einer Syntheselösung für amorphe Mischmetalloxide, Silikate, Aluminiumsilikate oder Aluminiumphosphaten behandelt, wobei in dem Trägermaterial eine trennaktive Schicht einer Verbindung aus der Gruppe der Zeolithe, amorphen Mischmetalloxide, Silikate, Aluminiumsilikate oder Aluminiumphosphate auf die Keramikfolie synthetisiert wird. Die erfindungsgemäße Membran kann zur Stofftrennung, insbesondere zur Gasseparation, eingesetzt werden.



DE 100 55 612 A 1

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

- [0001] Die Erfindung betrifft eine anorganische Membran, welche als trennaktive Schicht eine Schicht aus Kristallen, die Molekularsiebeigenschaften aufweisen, in einem Trägermaterial aufweist, eine Methode zur Herstellung solcher Membrane und deren Verwendung.
- [0002] Für Trennungen auf molekularer Ebene, wie z. B. der Trennung von Gasen, der Pervaporation und/oder der Dampfpermeation, werden im industriellen Maßstab bislang meist Membrane auf der Basis organischer Polymere verwendet. Dabei zeigen eine ganze Reihe dieser Materialien für die jeweilige Trennaufgabe brauchbare Eigenschaften mit akzeptablen Trennfaktoren und guten Permeationsleistungen. Nachteilig ist bei diesen Polymermembranen allerdings deren kurze Lebensdauer. Ursache für diese kurze Lebensdauer ist vor allem die Empfindlichkeit der Polymermembrane gegenüber Lösungsmitteln, die das Membranmaterial quellen lassen oder zerstören, und die niedrige Temperaturbeständigkeit der Polymermembrane.
- [0003] In jüngerer Zeit werden häufig keramische Membrane eingesetzt, die eine erheblich größere Lebensdauer aufweisen, da sie, im Gegensatz zu den Polymermembranen, je nach Zusammensetzung der Keramik gegenüber organischen Verbindungen, Säuren oder Laugen weitestgehend inert sind und außerdem eine höhere Temperaturbeständigkeit aufweisen. Die keramischen Membrane können demnach auch chemisch oder thermisch gereinigt werden.
- [0004] Keramische Membranen werden üblicherweise nach dem sogenannten Sol-Gel oder dem Dip-Coating-Verfahren so hergestellt, dass man insgesamt ein mehrlagiges System keramischer Schichten unterschiedlicher Dicken und Porenweiten produziert, wobei die oberste Lage, welche die eigentliche Trennaufgabe übernimmt, die kleinsten Poren be-  
sitzt und möglichst dünn aufgebaut sein soll. Die Herstellung solcher Membranen wird in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben.
- [0005] Wenig geeignet sind diese Membrantypen jedoch für Trennungen im Bereich der Gasseparation, Pervaporation oder Dampfpermeation. Die Trennfaktoren solcher Membranen sind insgesamt nur unbefriedigend, weil Trennungen mit Membranen, die nach den genannten Verfahren produziert wurden, auf dem sogenannten Knudsen-Diffusionsmechanismus beruhen, bei dem der Trennfaktor umgekehrt proportional der Quadratwurzel des Molekulargewichtes ist und demnach Moleküle mit geringem Unterschied im Molekulargewicht nicht selektiv genug separierbar sind.
- [0006] Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet, insbesondere die gezielte Veränderung der Oberflächeneigenschaften der trennaktive Schicht bildenden, keramischen Partikel haben zu Membranen geführt, bei denen der Knudsen-Diffusionsmechanismus zugunsten des Oberflächen-Diffusionsmechanismus dadurch zurückgedrängt wurde, dass die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Oberflächendiffusion verschiedener Moleküle (Uhlhorn 1990) stärkeren Einfluß gewinnen. Dabei scheint die gezielte Reproduzierbarkeit und Steuerbarkeit ein wesentliches Problem zu sein. Ähnlich ist das Aufkommen von Entwicklungen zu bewerten, die als Modell den Kapillar-Kondensationsmechanismus (und den Mehrschichten-Diffusionsmechanismus) präferieren, wobei die Bildung einer flüssigen Phase des abzutrennenden Mediums in der Membran angenommen wird. Hier liegt das Hauptproblem in der schwierigen Einhaltung exakt vorgegebener Prozeßbedingungen, wie Druck und Temperatur.
- [0007] Für die genannten Trennprozesse sind Membrane mit unregelmäßigen Porengrößen vorgeschlagen worden. Dies weisen keine einheitlich kristallisierten Poren auf, da sie schnell keramisierte Keramiken aufweisen. Die Herstellung solcher Membrane unter Verwendung von Alkoxysilanen wird in den nachfolgend genannten Patentschriften beschrieben. US 5.770.275 beschreibt die Herstellung einer keramischen Membran durch Pyrolyse von Triethoxysilan (TEOS) bzw. Methyltriethoxysilan (MTES) und US 5.772.73 5 die Herstellung einer keramischen Membran aus TEOS. US 5.935.646 beschreibt die Herstellung aus Silica-Sol zusammen mit einem organischen Hilfsmittel als Platzhalter für Poren, welche dadurch entstehen, dass das Hilfsmittel aus der Keramik ausgebrannt wird.
- [0008] Ganz generell liegt bei diesen Synthesemethoden das Hauptproblem in der Schwierigkeit, die Einstellung der Porengröße und der Porenform der trennaktiven Schicht exakt und einheitlich zu steuern.
- [0009] Es wurde daher versucht, diese Schwierigkeit durch die Verwendung von einheitlich, kristallisiertem Material zu umgehen. Solche, kristallinen, keramischen Produkte sind z. B. Alumosilikate, die auch als Zeolithe bezeichnet werden, und Verwendung als Adsorbentien, Ionenaustauscher und Katalysatoren finden. Diese Produkte, die wegen ihrer definierten Käfigstrukturen mit definierter Größe der Durchlässe auch als Molekularsieve bezeichnet werden, können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in verschiedenen exakten "Porengrößen" hergestellt werden.
- [0010] Zur Verwendung in der Stoffabtrennung als Membranschicht besteht allerdings die Anforderung, diese Kristalle als ebene, homogene, fehlerfreie, oberste, trennaktive Schicht, meist auf einer keramischen Trägermembran, darzustellen.
- [0011] Der Vorteil dieser kristallinen, zeolithischen Membranen liegt also in deren definierter Kristallstruktur mit ihren definierten Hohlräumen. Diese Membranen ermöglichen demnach Trennungen mit sehr hohen Selektivitäten. In Abhängigkeit von der gestellten Trennaufgabe werden bereits Zeolithmembranen unterschiedlichen Typus verwendet. In den Beschreibungen zum Stand der Technik ist aber nicht immer klar, ob Zeolithe mit klar definierten Kristalldurchmessern oder poröse Keramiken mit uneinheitlicher Porenweite vorliegen.
- [0012] Problematisch ist auch die Herstellung der Zeolithmembran auf einem geeigneten Träger. Einerseits sollen die Zeolithkristalle fehlerfrei aneinanderliegen und erfordern so zwangsläufig eine gewisse Mindestdicke, andererseits nimmt die Membranleistung umgekehrt proportional mit der Membrandicke ab.
- [0013] Die Herstellung von Zeolithmembranen aus Silica, NaOH und Tetrapropylammoniumbromid auf flachen Unterlagen beschreiben z. B. die amerikanischen Patente US 5.019.263, US 5.069.794, US 5.100.596 und US 5.723.397.
- [0014] Die Herstellung von Zeolithmembranen ohne Träger ist in EP 0 180 200, EP 0 135 069 und EP 0 265 018 beschrieben. US 5.464.798 beschreibt die Herstellung von Zeolithmembranen auf der inneren Wand eines Zylinders.
- [0015] Bekannt ist das Einbetten von trennaktiven Keramiken in organische Träger. In EP 0 254 758, US 4.740.219 und US 5.110.478 ist die Herstellung von Zeolithmembranen in einer verbleibenden, organischen Matrix beschrieben. US 4.925.459 beschreibt die Herstellung einer Polyetherimidmembran auf rostfreiem Träger, wobei die Membran eventuell Zeolith enthält.

- [0016] US 4.925.562 beschreibt die Herstellung einer Pervaporationsmembran durch Füllung einer Silikongummi-membran aus Polydimethylsiloxan (PDMS) mit Zeolith.
- [0017] US 5.779.904 beschreibt die Herstellung einer Zeolithmembran aus Folien eines Siliconpolymers durch Behandlung mit Lauge und Natriumaluminat. US 5.474.681 beschreibt die Herstellung einer ZSM5-Zeolithmembran aus einer mit  $\text{SiO}_2$  gefüllten Siliconfolie durch Behandeln mit NaOH, Natriumaluminat und Tetrapropylammoniumbromid. US 5.618.435 beschreibt die Herstellung aus einem Siliconpolymer, welches mit Natriumaluminat und Tetrapropylammoniumbromid behandelt wird.
- [0018] Die Herstellung von Zeolithmembranen aus feinem, kristallinem Zeolithmembranmaterial und als Binder fungierendem, anorganischem Material beschreibt US 5.266.542, US 5.268.101, US 5.310.714 und US 5.362.466. In US 5.429.743 werden die Zeolith-Kristalle dabei ausgerichtet.
- [0019] US 5.468.699 und 5.712.461 beschreiben die Herstellung einer zusätzlich mit Photokatalysator hergestellten Zeolithmembran.
- [0020] US 5.362.522 beschreibt die Herstellung von Zeolithmembranen aus Natriumsilikat und Natriumaluminat. In US 5.591.345 werden zusätzlich andere Metallionen verwendet.
- [0021] US 5.935.440 beschreibt die Verbesserung der Eigenschaften einer Zeolithmembran durch nachträgliche Behandlung der Membran mit Kieselsäure.
- [0022] Die Herstellung von Zeolithmembranen auf einem porösen Träger aus Metall, anorganischem oder polymerem Material beschreiben US 4.699.892 und US 5.258.339. US 5.567.664 und 5.605.631 beschreiben die Herstellung aus Natriumsilikat und Natriumaluminat durch Mehrfachbehandlung direkt auf den Träger. US 5.744.035 beschreibt die Herstellung einer Zeolithmembran auf einem rostfreien Stahlträger aus Aerosil, NaOH, Tetrapropylammoniumbromid und Wasser. US 5.716.527 verwendet dazu Aluminiumnitrat, Silica, Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) und Natron-lauge.
- [0023] Die Dicke der Membranen liegt, zur Vermeidung von Fehlstellen, bei all diesen Membranen mit typischerweise 0,1–1  $\mu\text{m}$  meist zwei bis drei Größenordnungen über der Porenweite der Membran. Hieraus ergibt sich, wegen des umgekehrt proportionalen Verhältnisses der Membrandicke zur Permeatleistung ein wesentlicher Nachteil. Weiterhin liegt die Größe der einzelnen Zeolithkristalle typischerweise meist bei etwa einem Zehntel der Membrandicke, also etwa 0,01–0,1  $\mu\text{m}$ . Aus Letzterem ergibt sich also zusätzlich der Nachteil, dass nur ein Teil der Membranoberfläche als tatsächlich trennaktiv bezeichnet werden kann, da der direkte Stofftransport durch die Öffnungen der Zeolithe an der Grenze zum benachbarten Kristall durch deren unterschiedliche räumliche Anordnung häufig verhindert wird.
- [0024] Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus der Tatsache, dass neben dieser Einschränkung der Permeabilität noch der Nachteil mangelnder Selektivität dadurch eintritt, dass viele Moleküle, die vom Zeolithen aufgrund ihrer Größe zurückgehalten würden, ihren Weg durch die Matrix entlang der Korngrenzen der Zeolithe durch die Membran finden.
- [0025] Ein Verfahren zur Vermeidung dieser Nachteile durch Einbetten vorgefertigter Zeolithkristalle in Ton und Versiegeln mit Bleiborosilikat als Matrix auf einer Trägermembran beschreibt z. B. EP 0 570 486. Die Herstellung einer Zeolithmembran durch Aufbringen von nanokristallinem Zeolith zusammen mit Metalloxidsol als Impfschicht und anschließender Zeolithsynthese im Autoklaven zum Aufbau säulenartiger Kristalle (mit ungehindertem Durchgang) beschreibt US 5.871.650. Diese beiden genannten Verfahren sind verhältnismäßig aufwendig.
- [0026] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bislang keine Molekularsiebmembran, bzw. Zeolithmembran kommerziell verfügbar ist, welche die Anforderungen nach einem einfachen Herstellungsverfahren und damit einem niedrigen Preis und gleichzeitig guten Membraneigenschaften erfüllt.
- [0027] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb eine Membran bereitzustellen die gute Trenneigenschaften aufweist und einfach bzw. preiswert herzustellen ist.
- [0028] Überraschenderweise wurde gefunden, dass keramische Membrane mit guten Trenneigenschaften einfach hergestellt werden können, in dem die trennaktive Schicht innerhalb der Struktur einer keramischen Membran angeordnet wird.
- [0029] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine keramische Membran, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Membran zumindest eine trennaktive Schicht in dem stoffdurchlässigen Trägermaterial aufweist.
- [0030] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran mit zumindest einer trennaktiven Schicht in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial, welche durch Zuführen von zumindest zwei der zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten von verschiedenen Seiten des stoffdurchlässigen Trägermaterials, anschließende Reaktion der Komponenten in einer Reaktionsfläche innerhalb des Trägermaterials zu einer für die Komponenten undurchlässigen Schicht und anschließende Behandlung der durch die Reaktion entstandenen Schicht erhältlich ist.
- [0031] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren gemäß Anspruch 20 zur Herstellung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial eine trennaktive Schicht synthetisiert wird.
- [0032] Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von keramischen Membranen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Trennung von Gemischen aus Molekülen oder Verbindungen.
- [0033] Die erfindungsgemäßen Membrane haben den Vorteil, dass als Trägermaterialien, in welche die Schicht aus trennaktiven Kristallen eingebracht wird, preiswerte Materialien verwendet werden können.
- [0034] Die erfindungsgemäßen Membrane zeichnen sich außerdem durch hervorragende Trenneigenschaften aus. Da die trennaktive Schicht sehr dünn ist, weist die erfindungsgemäße Membran, trotz hoher Selektivität der Trennung, einen großen Permeatfluß auf. Das gute Trennverhalten wird außerdem auch dadurch erzielt, dass die trennaktive Kristallschicht an ihren Kristallkorngrenzen so dicht ist, dass keine ungewollten Stoffdurchgänge möglich sind.
- [0035] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Membran ist der, dass die Membran je nach verwendetem Trägermaterial flexibel und biegsam ist, ohne dass die guten Trenneigenschaften verlorengehen. Besonders vorteilhaft ist außerdem, dass die erfindungsgemäße Membran nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr preiswert auch in großen Flächen hergestellt werden kann.
- [0036] Das Herstellverfahren für die erfindungsgemäßen Membrane ist einfach und wirtschaftlich, da es keinen beson-

- deren technischen Aufwand erfordert. Ein weiterer Vorteil des Herstellungsverfahrens liegt darin, dass das Verfahren quasi ein sich selbstkontrollierender Prozeß ist, da beim Erreichen einer bestimmten Dicke der trennaktiven Schicht wegen mangelnder Zufuhr der Synthesekomponenten das Kristallwachstum automatisch beendet wird. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die trennaktive Schicht nicht dicker als nötig wird.
- 5 [0037] Die erfindungsgemäße Membran wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Membran auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.
- [0038] Die erfindungsgemäße Membran, die ein stoffdurchlässiges Trägermaterial und zumindest eine trennaktive Schicht aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass die Membran zumindest eine trennaktive Schicht in dem stoffdurchlässigen Trägermaterial aufweist.
- 10 [0039] Erfindungsgemäße Membranen sind dadurch erhältlich, dass durch Zuführen von zumindest zwei der zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten von verschiedenen Seiten des stoffdurchlässigen Trägermaterials, anschließende Reaktion der Komponenten in einer Reaktionsfläche innerhalb des Trägermaterials zu einer für die Komponenten undurchlässigen Schicht und anschließende Behandlung der durch die Reaktion entstandenen Schicht eine trennaktive Schicht in dem stoffdurchlässigen Trägermaterial hergestellt wird.
- 15 [0040] Unter einer Membran wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Werkstoff verstanden, der zur Trennung von Stoffen geeignet ist und somit für Teilchen bis zu einer bestimmten Größe durchlässig und für größere Teilchen undurchlässig ist.
- [0041] Unter trennaktiver Schicht wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Schicht verstanden, an welcher die eigentliche Stofftrennung stattfindet. Die maximale Porengröße der trennaktiven Schicht bestimmt deshalb die Größe der
- 20 Teilchen, für welche die Membran gerade noch durchlässig ist.
- [0042] Das in der erfindungsgemäßen Membran vorhandene stoffdurchlässige Trägermaterial kann Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien umfassen. Vorzugsweise weist das stoffdurchlässige Trägermaterial Gewebe, Vliese, Sinterpulver oder Sinterfasern aus Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien auf. Das stoffdurchlässige Trägermaterial kann auch ein Material sein, welches selbst als Mikrofiltrationsmembran, Ultrafiltrationsmembran, Nanofiltrationsmembran oder Gasseparationsmembran verwendet werden kann. Es sind also auch solche Materialkombinationen als Trägermaterial verwendbar, bei welchen eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran als Schicht auf und/oder in einen Träger oder in und/oder auf eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran aufgebracht wurde.
- 25 [0043] Die Herstellung solcher Materialien bzw. Materialkombinationen wird z. B. in den PCT-Anmeldungen WO 96/00198, WO 99/15262 oder WO 99/15272 beschrieben. All diese Materialien basieren auf Verbundwerkstoffen, die ein anorganisches bzw. keramisches Material aufgebracht auf einen porösen Träger aufweisen. Die erfindungsgemäße Membran kann als Trägermaterial sowohl die nachfolgend beschriebenen Verbundwerkstoffe als auch die diesen zugrundeliegenden Träger aufweisen.
- [0044] Die Verbundwerkstoffe weisen als Basis zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger auf. Auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers weist der Träger zumindest eine anorganische Komponente auf, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist. Unter dem Inneren eines Trägers werden in die Hohlräume oder Poren in einem Träger verstanden.
- 35 [0045] Die Verbundwerkstoffe können durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf eine durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder auf und im Träger verfestigt wird, erhalten werden.
- 40 [0046] Die Verbundwerkstoffe können aber auch durch Gasphasenabscheidung, Imprägnation oder Copräzipitation erhalten werden.
- [0047] Die Verbundwerkstoffe können für Gase, Feststoffe oder Flüssigkeiten durchlässig sein, insbesondere für Teilchen mit einer Größe von kleiner 10 nm. Die Zwischenräume in den Verbundwerkstoffen können Poren, Maschen, Löcher, Kristallgitterzwischenräume oder Hohlräume sein. Der Träger kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten,
- 50 Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder einer mechanischen Behandlungsmethode oder einer Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weisen die Verbundwerkstoffe einen Träger, der zumindest ein Metall, eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist auf, der nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik bzw. Behandlungsmethode, wie z. B. Ziehen, Stauchen, Walken, Walzen, Recken oder Schmieden modifiziert wurde. Ganz besonders bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe zumindest einen verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist, auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann ein perforierter Träger verwendet werden. Stoffdurchlässige Träger können auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.
- 55 [0048] Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z. B. Asbest, Glasfasern, Steinwollfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte, Polyamidfasern, Kokosfasern, beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die zumindest verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweisen. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weisen die Keramikfolien einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Stahl oder Edelstahl, wie z. B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welche vorzugsweise eine Maschenweite von 5 bis 500 µm, besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500 µm und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120 µm,

aufweisen.

- [0049] Der Träger der Verbundwerkstoffe kann aber auch zumindest ein Streckmetall mit einer Porengröße von 5 bis 500 µm aufweisen. Erfindungsgemäß kann der Träger aber auch zumindest ein körniges, gesintertes Metall, ein gesintertes Glas oder ein Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm, aufweisen.
- [0050] Die Verbundwerkstoffe weisen vorzugsweise einen Träger auf, der zumindest Aluminium, Silicium, Kobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, Wismut, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl, Messing, eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.
- [0051] Die in den Verbundwerkstoffen vorhandene anorganische Komponente kann zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 5. Hauptgruppe oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen. Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf. Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , BC, SiC,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , SiN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphide, Silicide, Spinelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser der Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z. B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20% nicht hydrolyisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z. B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.
- [0052] Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10 000 nm vor.
- [0053] Es kann vorteilhaft sein, wenn die verwendeten Verbundwerkstoffe zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest einer anorganischen Komponente aufweisen. Das Korngrößenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff beträgt von 1 : 1 bis 1 : 10 000, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 100. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen in dem Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 zu 1 bis 1 zu 0,01 betragen.
- [0054] Die Stoffdurchlässigkeit der Verbundwerkstoffe kann durch die Korngröße der verwendeten anorganischen Komponente auf Teilchen mit einer bestimmten maximalen Größe begrenzt werden.
- [0055] Die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension, mit welcher die Verbundwerkstoffe erhalten werden können, kann zumindest eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol und Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten aufweisen.
- [0056] Der erfindungsgemäß als Trägermaterial verwendbare stoffdurchlässige Verbundwerkstoff kann eine aufgebracht Schicht aus Verbindungen aus der Gruppe der Zeolithe, der amorphen Mischmetalloxide, der Silikalite, Alumosilikate, Aluminiumphosphate, der partiell ausgetauschten Zeolithe oder einer Mischung aus Verbindungen dieser Gruppe aufweisen.
- [0057] Der Verbundwerkstoff weist eine mittlere Porengröße von kleiner 5000 nm, vorzugsweise kleiner 2000 nm und ganz besonders bevorzugt von kleiner 100 nm auf. Die mittlere Porengröße ist im Sinne der Erfindung definiert als das arithmetische Mittel der durch Quecksilberporösometrie bestimmten Porengrößenverteilung. Die maximale Porengröße ist im Sinne der Erfindung so definiert, dass der Verbundwerkstoff nur für Teilchen von einer Größe die kleiner als die maximale Porengröße ist durchlässig ist.
- [0058] Der Verbundwerkstoff kann zumindest eine katalytisch aktive Komponente aufweisen. Die katalytisch aktive Komponente kann mit der anorganischen Komponente identisch sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn die anorganische Komponente an der Oberfläche katalytisch aktive Zentren aufweist.
- [0059] Vorzugsweise weist der Verbundwerkstoff als katalytisch aktive Komponente zumindest ein anorganisches Material, zumindest ein Metall oder zumindest eine metallorganische Verbindung auf, an deren Oberfläche sich katalytisch aktive Zentren befinden. Besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff als katalytische Komponente ein Zeolith, wie z. B. ZSM-5, Fe-ZSM-5, Silikalit oder ein amorphes mikroporöses Mischoxid, wie z. B. in DE 195 45 042 und/oder DE 195 06 843 beschrieben werden, wie z. B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, auf.
- [0060] Der Verbundwerkstoff kann als katalytisch aktive Komponente aber auch zumindest ein Oxid zumindest eines der Elemente Mo, Sn, Zn, V, Mn, Fe, Co, Ni, As, Sb, Pb, Bi, Ru, Re, Cr, W, Nb, Ti, Zr, Hf, La, Ce, Gd, Ga, In, Tl, Ag, Cu, Li, K, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al und Si aufweisen.
- [0061] Es kann ebenfalls vorteilhaft sein, wenn der als Trägermaterial verwendete Verbundwerkstoff als katalytisch aktive Komponente zumindest eine Metallverbindung, ausgewählt aus den Verbindungen der Metalle Bi, Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Os, Re, Cu, Fe, Ni, Pd und Co, oder zumindest ein Metall, ausgewählt aus den Metallen Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Os, Re, Fe, Cu, Ni, Pd und Co, aufweist.
- [0062] Der in der erfindungsgemäßen Membran als Trägermaterial verwendete Verbundwerkstoff ist vorzugsweise ohne Zerstörung des Verbundwerkstoffes, biegsam bzw. flexibel ausgeführt. Vorzugsweise ist dieser Verbundwerkstoff auf einen kleinsten Radius von bis zu 2 mm biegsam.
- [0063] Es kann vorteilhaft sein, wenn das stoffdurchlässige Trägermaterial eine homogene Porosität aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn das stoffdurchlässige Trägermaterial eine inhomogene Porosität aufweist. Besonders bevorzugt weist das stoffdurchlässige Trägermaterial Bereiche mit größerer und Bereiche mit kleinerer Porosität auf. Ganz

besonders bevorzugt ist das Trägermaterial schichtartig aus Bereichen mit größerer und Bereichen mit kleinerer Porosität aufgebaut. Die Porosität beim Übergang von einer Schicht zur nächsten Schicht nimmt vorzugsweise zu oder ab, so dass ein Porositätsgradient im Trägermaterial vorhanden ist. Unter einem Stoff, der eine homogene Porosität im Sinne der vorliegenden Erfindung aufweist, wird eine Stoff verstanden, der an den Stellen, an denen er Poren aufweist, Poren gleicher oder nahezu gleicher Größe aufweist. Ein erfindungsgemäßes Trägermaterial, welches aus einem Drahtnetz mit aufgebracht  
 5 er Keramik besteht, wird dann als Trägermaterial mit homogener Porosität verstanden, wenn die Keramik Poren mit einer im wesentlichen gleichen Porengröße aufweist. Ein erfindungsgemäßes Trägermaterial, welches aus einem Drahtnetz mit einer aufgetragenen Keramik, wobei einseitig auf die Keramik eine weitere Keramik mit anderer Zusammensetzung aufgebracht wurde, weist eine inhomogene Porosität im Sinne der vorliegenden Erfindung auf, wenn die bei-  
 10 den Keramiken unterschiedliche mittlere Porengrößen aufweisen.

[0064] Die Poren der trennaktiven Schicht in der erfindungsgemäßen Membran weisen vorzugsweise eine maximale Porenweite von kleiner 10 nm, besonders bevorzugt kleiner 1 nm auf. Die trennaktive Schicht kann in Durchlaßrichtung maximal eine Dicke aufweisen, die der Dicke des stoffdurchlässigen Trägermaterials entspricht. Vorzugsweise weist die trennaktive Schicht eine Dicke auf, die weniger als 1/10, besonders bevorzugt weniger als 1/100, der Dicke des Trägermaterials beträgt.

[0065] Es kann vorteilhaft sein, wenn die trennaktive Schicht kristallin ist. Vorzugsweise weist die trennaktive Schicht zumindest eine kristalline Verbindung auf, die Molekularsiebeigenschaften aufweist. Besonders bevorzugt weist die trennaktive Schicht zumindest eine kristalline Verbindung aus einem natürlichen oder synthetischem Zeolith, einem Aluminosilikat, einem Alumophosphat und/oder einem Metallalumophosphat auf. Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Membran eine trennaktive Schicht auf, die zumindest eine Verbindung aus den Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, den Aluminosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen umfaßt.

[0066] Erfindungsgemäß kann die trennaktive Schicht im Inneren des Trägermaterials mittig zwischen den beiden Seiten des Trägermaterials angeordnet sein, dass heißt das der Abstand der trennaktiven Schicht von der Oberfläche der Membran zu zumindest zwei Seiten hin gleich groß bzw. im wesentlichen gleich groß ist.

[0067] Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn die trennaktive Schicht im Inneren des Trägermaterials außermittig zwischen den beiden Seiten des Trägermaterials angeordnet ist. In diesem Fall ist der Abstand der trennaktiven Schicht von der Oberfläche der Membran zu zumindest zwei Seiten unterschiedlich groß.

[0068] Die erfindungsgemäße Membran kann je nach verwendetem Trägermaterial flexibel sein. Insbesondere kann die erfindungsgemäße Membran, bei Verwendung eines flexiblen Verbundwerkstoffes als Trägermaterial, ohne Verlust der Trenneigenschaften bis auf einen kleinsten Radius von 10 bis 20 cm biegebar sein.

[0069] Im folgenden wird das Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran beispielhaft beschrieben, ohne dass das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

[0070] Das Verfahren zur Herstellung einer Membran, welche eine trennaktive Schicht in einem Trägermaterial aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass in dem stoffdurchlässigen Trägermaterial eine trennaktive Schicht, die vorzugsweise aus zumindest einer kristallinen Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, den Aluminosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen hergestellt wird, synthetisiert  
 40 wird.

[0071] Als stoffdurchlässige Trägermaterialien können die bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Membran beschriebenen verwendet werden. Insbesondere können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran stoffdurchlässige Trägermaterialien die Metall, Glas, Keramik und/oder eine Kombination dieser Materialien umfassen verwendet  
 45 werden. Vorzugsweise weist das zur Herstellung verwendete stoffdurchlässige Trägermaterial Gewebe, Vliese, Sinterpulver oder Sinterfasern aus Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien auf. Das stoffdurchlässige Trägermaterial kann auch ein Material sein, welches selbst als Mikrofiltrationsmembran, Ultrafiltrationsmembran, Nanofiltrationsmembran oder Gasseparationsmembran verwendet werden kann. Es sind also auch solche Materialkombination als Trägermaterial verwendbar, bei welchen eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran aufgebracht wurde und/oder in einen Träger oder in und/oder auf eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran als Schicht auf  
 50 und/oder in einen Träger oder in und/oder auf eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran aufgebracht wurde. [0072] Die Herstellung solcher Materialien bzw. Materialkombinationen wird z. B. in den PCT-Anmeldungen WO 96/00198, WO 99/15262 oder WO 99/15272 beschrieben. All diese Materialien basieren auf Verbundwerkstoffen, die ein anorganisches bzw. keramisches Material aufgebracht auf einen porösen Träger aufweisen. Die erfindungsgemäße Membran kann als Trägermaterial sowohl die nachfolgend beschriebenen Verbundwerkstoffe als auch die diesen zugrundeliegenden Träger aufweisen.

[0073] Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran verwendete Trägermaterial kann von unterschiedlicher Form sein. So können z. B. Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembranen als Trägermaterial verwendet werden, die eine flache Form (Flachmembran) oder eine zylindrische Form, wie z. B. die Membranen der Firmen SCT, Bacet, France oder Atech, Gladbeck, Deutschland, aufweisen.

[0074] Erfindungsgemäß kann die Synthese der trennaktiven Schicht dadurch erfolgen, dass die trennaktive Schicht oder eine Vorstufe der trennaktiven Schicht durch Zuführen von zumindest zwei zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten in das stoffdurchlässige Trägermaterial und Reaktion der Komponenten in dem Trägermaterial hergestellt wird. Vorzugsweise erfolgt das Zuführen der zur Synthese der trennaktiven Schicht bzw. deren Vorstufe notwendigen Komponenten von unterschiedlichen Seiten des Trägermaterials.

[0075] Das Zuführende Komponenten von unterschiedlichen Seiten kann z. B. auf die Weise erfolgen, dass das Trägermaterial zwei Kammern voneinander trennt, in welche die Komponenten eingefüllt werden. Die Komponenten dringen dann in das stoffdurchlässige Trägermaterial ein und zwar soweit, bis sie auf Teilchen einer Verbindung oder eines Stoffes stoßen, die vorzugsweise von der anderen Komponente bereitgestellt wurden, mit welchem sie zur trennaktiven

- Schicht oder einer Vorstufe zur trennaktiven Schicht reagieren können. Es kann vorteilhaft sein Ventile, Hähne oder ähnliches in den Zulauf der Kammern vorzusehen, um das Eindringen der Komponenten zeitlich steuern zu können. Auf diese Weise ist es möglich, dass die Komponenten gleichzeitig oder mit zeitlichem Abstand in das Trägermaterial eindringen und damit der Ort der Ausbildung der trennaktiven Schicht bzw. der Vorstufe zu dieser bestimmt wird.
- [0076] Die Reaktion findet vorzugsweise innerhalb des Trägermaterials innerhalb einer, idealerweise als zweidimensional angenommenen Reaktionsebene statt. In der Realität weicht die Reaktionsebene von der zweidimensionalen Form ab, da die Reaktionsebene eher eine unebene Fläche darstellt. Innerhalb dieser Fläche reagieren die Komponenten zu einer film- oder netzartigen Schicht. Diese in dem Trägermaterial gebildete Schicht ist entweder schon direkt die trennaktive Schicht oder aber eine Vorstufe zu der trennaktiven Schicht.
- [0077] Die Dicke der trennaktiven Schicht wird automatisch dadurch gesteuert, dass die sich aus den Komponenten bildende trennaktive Schicht bzw. deren Vorstufe vorzugsweise nicht mehr durchlässig für die Komponenten sind. Die Komponenten können also nach Ausbildung der trennaktiven Schicht bzw. deren Vorstufe nicht mehr miteinander in Kontakt treten und das Dickenwachstum der trennaktiven Schicht bzw. deren Vorstufe endet automatisch.
- [0078] Die Eindringtiefe und damit auch der Ort an dem die Komponenten miteinander reagieren kann gesteuert werden. Bei homogener Porosität des Trägermaterials kann die Eindringtiefe z. B. dadurch gesteuert werden, dass die Viskosität der eingesetzten Komponenten gleich oder unterschiedlich eingestellt wird. Bei wäßrigen Lösungen ist dies z. B. bevorzugt durch Einstellen unterschiedlicher Konzentrationen bzw. durch Zugabe geringer Mengen von dem Fachmann bekannten Verdickungsmitteln, wie z. B. Polyvinylalkohol oder anderen Polymeren, möglich.
- [0079] Bei annähernd gleicher Viskosität und einer homogenen Porosität, wobei die Porengröße so groß sein muß, dass den Teilchen der unterschiedlichen Komponenten kein unterschiedlich hoher Widerstand entgegensteht, bildet sich eine trennaktive Schicht oder deren Vorstufe mittig in dem Trägermaterial aus. Bei Inhomogenität der Porosität, dass heißt wenn ein Gradient bei der Porengröße im Trägermaterial vorhanden ist, kann es bei gleicher Viskosität der Komponenten bzw. Komponentenlösungen zu einer Ausbildung der trennaktiven Schicht im Trägermaterial in unterschiedlicher Entfernung von den Oberflächen der Seiten des Trägermaterials, von denen die Komponenten zugeführt wurden, kommen.
- [0080] Es gibt also mehrere Parameter durch die der Ort der Ausbildung der trennaktiven Schicht im Trägermaterial beeinflußt werden kann. Dies kann wie gesagt sowohl durch Veränderung der Eigenschaften des Trägermaterials als auch durch Veränderung der Eigenschaften der zugeführten Komponenten geschehen. Die Eigenschaft kann wie oben genannt z. B. die Viskosität sein. Ebenso ist es möglich, dass die Komponenten in unterschiedlichen Aggregatzuständen dem Trägermaterial zugeführt werden. So kann z. B. eine Komponente gasförmig und die andere Komponente als Feststoff in einer Trägerflüssigkeit dem Trägermaterial zugeführt werden. Die Zuführung der Komponenten ist also in jeder erdenklichen Kombination von verschiedenen und/oder gleichen Aggregatzuständen möglich.
- [0081] Ebenfalls ist der Ort der Ausbildung davon abhängig wie die Komponenten dem Trägermaterial zugeführt werden. So ist es sowohl bei Komponenten, die Flüssigkeiten oder Feststoffe aufweisende Flüssigkeiten aber auch Gase sein können, denkbar, dass die Zuführung der Komponenten unter unterschiedlichen Drücken stattfinden kann.
- [0082] Entsteht durch die Zuführung der Komponenten in das Trägermaterial und anschließende Reaktion der Komponenten im Trägermaterial eine Vorstufe der trennaktiven Schicht, so wird diese durch eine weitere Behandlung in die trennaktive Schicht überführt. Eine solche weitere Behandlung der Vorstufe kann z. B. thermisch und/oder hydrothermal bei einer Temperatur von 70 bis 400°C durchgeführt werden.
- [0083] Es kann vorteilhaft sein wenn in und/oder auf dem Trägermaterial, in welchem die trennaktive Schicht oder deren Vorstufe synthetisiert werden soll, vor dieser Synthese Hilfskristalle aufgebracht werden. Die Hilfskristalle können die Bildung der Zeolithe positiv beeinflussen, da sie als Keime dienen können. Diese Hilfskristalle können z. B. durch Tiefenfiltration einer trennaktiven Substanz aufweisenden Flüssigkeit und anschließende Trocknung des Trägermaterials in und/oder auf das Trägermaterial aufgebracht werden. Die Hilfskristalle können aber auch schon bei der Herstellung des Trägermaterials in und/oder auf das Trägermaterial gebracht werden. Ebenso können die Hilfskristalle durch Ein- und/oder Aufbringen einer Syntheselösung für die Herstellung von Hilfskristallen und anschließendes Trocknen hergestellt werden. Die Hilfskristalle können Kristalle zumindest einer Verbindung ausgewählt aus den Zeolithen A, NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-4 oder ZK-5, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Kristalle aus Mischungen dieser Verbindungen umfassen.
- [0084] Als Komponenten aus welcher die trennaktive Schicht oder die Vorstufe zu dieser synthetisiert wird, kann zumindest eine hydrolisierbare metallorganische Verbindung und Wasser eingesetzt werden. Ebenfalls kann als Komponenten, aus welcher die trennaktive Schicht oder die Vorstufe zu dieser synthetisiert wird, zumindest ein Metallsilikat, ein Metallaluminat, ein Metallphosphat oder eine Mischung dieser Verbindungen eingesetzt werden. Die Komponenten weisen besonders bevorzugt zumindest ein Silikat, ein Aluminat oder Phosphat oder eine Mischung einer oder mehrerer dieser Verbindungen auf. Vorzugsweise weisen die Komponenten ein Silicium zu Aluminium Verhältnis von 1 bis unendlich auf. Es ist außerdem möglich, dass als Komponenten, aus welcher die trennaktive Schicht oder die Vorstufe zu dieser synthetisiert wird, zumindest ein Silikonpolymer und zumindest eine Lauge eingesetzt wird.
- [0085] Ebenso ist es möglich als getrennte Komponenten zum einen eine Lösung, die alle notwendigen anorganischen Komponenten enthält, und zum anderen eine Lösung, die ein Kristallisationshilfsmittel aufweist, einzusetzen. Als solche Kristallisationshilfsmittel eignen sich z. B. Tetraalkylammonium-verbindungen, wie z. B. Tetrapropylammoniumhydroxid oder -bromid (TPAOH oder TPABr),  $(Me_4N)_2O$ ,  $Et_4NOH$ ,  $(Pr_4N)_2O$ , oder Kronenether (18-crown-6, 15-crown-5), Tetraethylorthosilikat oder Cetyltrimethylammonium-verbindungen wie  $(CTMA)_2O$ . Diese Produkte können als Kristallisationshilfsmittel verwendet werden, sie werden jedoch üblicherweise im Anschluß an die Synthese durch Abbrennen bzw. Calzinieren in Luft bei 500–600°C entfernt.
- [0086] Die beiden Komponenten, die von den beiden Seiten dem Trägermaterial zugeführt werden müssen in ihrer Kombination alle Substanzen aufweisen, die zur Herstellung der trennaktiven Schicht notwendig sind. Die Kombination der beiden Komponenten muß also den Kristallisationslösungen entsprechen, aus denen die entsprechenden trennaktiven



# DE 100 55 612 A 1

Substanzen synthetisiert werden können.

[0087] In der nachfolgenden Tabelle sind beispielhaft typische Zusammensetzungen von Kristallisationslösungen und die Art bzw. Struktur der trennaktiven Verbindung, welche aus dieser Kristallisationslösung synthetisiert werden kann, angegeben. Bei den angegebenen Zusammensetzungen handelt es sich nur um eine beispielhafte Auswahl, da auch bei einer geringfügigen Abweichung von den angegebenen Zusammensetzungen die genannten Verbindungen erhalten werden können. Dem Fachmann ist ersichtlich, dass durch Ersatz eines Teils der verwendeten Elemente, insbesondere der Ersatz des Aluminiums aber auch des Siliziums durch andere Elemente weitere trennaktive Verbindungen erhalten werden können, die andere Trenneigenschaften aufweisen. Diese Verbindungen haben häufig die gleiche Struktur wie die ursprünglichen trennaktiven Verbindungen, haben allerdings andere Gitterkonstanten und damit andere Porengrößen. Eine ausführliche Abhandlung über Zeolithe, deren Synthese sowie deren Modifikation findet man z. B. in J. Weitkamp and L. Puppe, "catalysis and zeolites: fundamentals and applications", Springer-Verlag, Berlin, 1999. Dieser Abhandlung sind auch weitere mögliche Zusammensetzungen für Kristallisationslösungen, sowie Syntheseparameter, zugeschnitten auf bestimmte Zusammensetzungen, zu entnehmen.

Tabelle 1

Kristallisationszusammensetzungen

Molare Zusammensetzung der Kristallisationslösung	Name/Art der synthetisierten trennaktiven Verbindung
5,03 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1,35 SiO <sub>2</sub> :229,6 H <sub>2</sub> O	Zeolith A
2 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2 SiO <sub>2</sub> :120 H <sub>2</sub> O	Zeolith-NaA
3,4 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :9,5 SiO <sub>2</sub> :136 H <sub>2</sub> O	Zeolith Y
2,2 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :10 SiO <sub>2</sub> :1(15-crown-5):140 H <sub>2</sub> O	Faujasite
2,2 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :10 SiO <sub>2</sub> :1(15-crown-5):140 H <sub>2</sub> O	Silica-reicher EMT-Typ
1,25 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :22,2 SiO <sub>2</sub> :22,6 Et <sub>4</sub> OH:258 H <sub>2</sub> O	ZSM-20
0,53 Na <sub>2</sub> O:0,47 K <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :50 SiO <sub>2</sub> :25 Et <sub>4</sub> NOH:750 H <sub>2</sub> O	Zeolith Beta
8 K <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :20 SiO <sub>2</sub> :200 H <sub>2</sub> O	Zeolith L, K-Form
5,03 Na <sub>2</sub> O:1,1 (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :13,8 SiO <sub>2</sub> :210 H <sub>2</sub> O	Zeolith Omega
3,5 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :10 SiO <sub>2</sub> :219 H <sub>2</sub> O	Mordenit
6 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30 SiO <sub>2</sub> :780 H <sub>2</sub> O	Mordenit, Silica-reich
6 K <sub>2</sub> O:2,5 (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :15,3 SiO <sub>2</sub> :280 H <sub>2</sub> O	Offretit
5 K <sub>2</sub> O:15 Na <sub>2</sub> O:0,1 (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :60 SiO <sub>2</sub> :350 H <sub>2</sub> O	Erionit
3,72 K <sub>2</sub> O:1,46 KF:1TiCl <sub>4</sub> :4,85 SiO <sub>2</sub> :182 H <sub>2</sub> O, Keime	ETS-10
6,1 (CTMA) <sub>2</sub> O:5,2 (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> O:0,23 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :33,2 SiO <sub>2</sub> :789 H <sub>2</sub> O	Mesoporöses Alumosilikat
5 Na <sub>2</sub> O:100 SiO <sub>2</sub> :15 (TPA) <sub>2</sub> O:1420 H <sub>2</sub> O	Silikalit
4,2 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :3 SiO <sub>2</sub> :180,6 H <sub>2</sub> O	Zeolith X
(5-14) Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :(50-70) SiO <sub>2</sub> :(1000-3200) H <sub>2</sub> O	ZSM-5 (MFI)
171 Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1 (TPA) <sub>2</sub> O:100 SiO <sub>2</sub> :23848 H <sub>2</sub> O	ZSM-5

[0088] Grundsätzlich sind alle einschlägig bekannten, für die Herstellung von Zeolithen verwendeten Zusammensetzungen geeignet. So führt z. B. auch eine Zusammensetzung von 2 Teilen SiO<sub>2</sub> zu 2 Teilen Na<sub>2</sub>O zu einem Teil Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zu 120 Teilen Wasser zu einem Zeolithen des A-Typs und eine Zusammensetzung von 10 Teilen SiO<sub>2</sub> zu 14 Teilen Na<sub>2</sub>O zu einem Teil Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 840 Teilen Wasser zur einem Zeolithen des X-Typs. Um auf die gewünschten Porengröße zu kommen, sind selbstverständlich viele Arten von Zeolithen, z. B. vom ZSM-5-Typ, A-Typ, X-Typ, Y-Typ usw., geeignet. Die erfindungsgemäß erreichbaren Porengrößen der trennaktiven Schicht können, abhängig von der für die trennaktive Schicht gewählten Verbindung, von 0,26 nm × 0,57 nm (Mordenit) über 0,53 nm × 0,56 nm (ZSM-5) und 0,76 nm × 0,64 nm (Zeolith Beta) bis zu 1,6 nm bis 10,0 nm (mesoporöse Alumosilikate) betragen.

[0089] Durch die Variation der Zusammensetzung, insbesondere des Silizium zu Aluminium Verhältnisses lassen sich Porengröße und Eigenschaften der Verbindungen ebenfalls beeinflussen. Ein hohes Si/Al Verhältnis, häufig auch als Mo-



dul bezeichnet, führt häufig dazu, dass der Zeolith hydrophobe Eigenschaften aufweist.

[0090] Erfindungsgemäß liegen die genannten Kristallisationslösungen erst am Ort der Reaktion im Trägermaterial vor, da die für die Kristallisation notwendigen Substanzen als getrennte Komponenten dem Trägermaterial zugeführt werden. Die Auftrennung der Substanzen in die beiden Komponenten ist unkritisch und kann in einfachen Vorversuchen ermittelt werden.

[0091] Besonders bevorzugt weist eine Komponente zumindest die benötigte Menge an Aluminiumverbindung und die andere Komponente zumindest die benötigte Menge an Siliziumverbindung auf. Ebenso ist es möglich, z. B. bei der Herstellung von ZSM-5, dass die eine Komponente die Aluminium-, Natrium- und Siliziumverbindung sowie das Wasser aufweist und dass die zweite Komponente ein Kristallisationshilfsmittel, wie z. B. TPAOH oder TPABr sowie ebenfalls Wasser aufweist. Es sind viele weitere Substanzkombinationen möglich. Die einzige Bedingung an die Komponenten ist die, dass die als Mischung mehrerer Substanzen eingesetzte einzelne Komponente nicht ohne die andere Komponente zu einer trennaktiven Substanz reagieren kann.

[0092] Die Kristallisation selbst kann auf dem Fachmann bekannte Weise z. B. hydrothermal bei einer Temperatur von 70 bis 400°C, vorzugsweise 100 bis 350°C und einem Druck von 0,3 bis 200 bar durchgeführt werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Kristallisation hydrothermal bei einer Temperatur von 100 bis 250°C und einem Druck von 0,5 bis 40 bar. Es kann vorteilhaft sein, die Kristallisation mittels eines Temperaturprogrammes zu unterstützen. Vorzugsweise erfolgt das Erwärmen auf die Behandlungstemperatur mit einer Aufheizrate von 1 bis 100 K/h, vorzugsweise von 5 bis 25 K/h. Zur Kristallisation wird das Trägermaterial, welchem die Komponenten zugeführt wurden, für 12 bis 72 Stunden, ganz besonders bevorzugt 18 bis 36 Stunden bei der Behandlungstemperatur von vorzugsweise 170 bis 250°C belassen. Es sind aber auch alle anderen Verfahren zur Kristallisation der oben genannten als trennaktive Schicht zu verwendenden Verbindungen möglich.

[0093] Es kann vorteilhaft sein, nach der Behandlung des Trägermaterials mit den Komponenten und der anschließenden Reaktion, die erhaltene Membran bzw. die erhaltene trennaktive Schicht zu calzinieren. Das Calzinieren erfolgt vorzugsweise unter Gegenwart von Sauerstoff, z. B. Luftsauerstoff bei einer Temperatur von größer 300°C, vorzugsweise von größer 500°C, für eine Zeit von 12 bis 120 Stunden, vorzugsweise für einen Zeitraum von 24 bis 36 Stunden. Besonders bevorzugt erfolgt das Calzinieren bei einem Temperaturbereich von 340 bis 450°C für eine Zeit von 60 bis 120 Stunden. Um thermische Spannungen beim Calzinieren zu vermeiden, kann es außerdem vorteilhaft sein, die zu calzinierende Membran mit einer Aufheizrate von 0,1 bis 1 K/min. vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 K/min auf die Calzinierungstemperatur zu bringen. Ebenso vorteilhaft kann es sein, die calzinierte Membran mit einer Abkühlrate von 0,1 bis 1 K/min. vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 K/min von der Calzinierungstemperatur auf Raumtemperatur abzukühlen. Durch das Calzinieren werden evtl. in den Komponenten und damit im Trägermaterial vorhandene organische Verbindungen, wie z. B. Kristallisationshilfsmittel wie Tetrapropylammoniumverbindungen (TPA-Verbindungen) wie z. B. TPAOH oder TPABr, umgesetzt bzw. verbrannt und aus der Membran vertrieben. Des weiteren wird das Kristallgefüge in der trennaktiven Schicht durch das Calzinieren stabilisiert.

[0094] Die erfindungsgemäße Membran kann in Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Verbindungen oder Molekülen als Trennmembran eingesetzt werden. Insbesondere kann die erfindungsgemäße Membran in Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Verbindungen oder Molekülen mit gleichem Molekulargewicht und unterschiedlicher Struktur, wie z. B. in Verfahren zur Trennung von n-Butan und iso-Butan, als Trennmembran eingesetzt werden. Ebenso kann die Membran als Trennmembran in Verfahren zur Abtrennung von Teilchen, Partikeln, Verbindungen oder Molekülen eingesetzt werden, die eine durchschnittliche Größe von kleiner 10 nm aufweisen.

[0095] Die erfindungsgemäße Membran ist außerdem geeignet zum Einsatz als Trennmembran in Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Molekülen oder Verbindungen gleichen Molekulargewichts aber unterschiedlichem Adsorptionsverhalten an Zeolithporenwänden. Bei diesem Verfahren wird das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der zu trennenden Verbindungen oder Moleküle in der trennaktiven Schicht, die in diesem Fall vorzugsweise zumindest eine zeolithische Verbindung aufweist, zur Trennung ausgenutzt.

[0096] Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Membranen für den Einsatz als Trennmembran bei der Durchführung von Pervaporations- oder Dampfpermeations-Verfahren. Diese Verfahren werden z. B. bei der Trennung von Alkohol-Wasser-Gemischen, insbesondere von Ethanol-Wasser-Gemischen, eingesetzt. Bei der Pervaporation wird eine flüssiges Gemisch der Membran zugeführt und das Permeat verläßt die Membran auf der anderen Seite als Dampfphase. Bei der Dampfpermeation wird das zu trennende Gemisch der Membran bereits dampfförmig zugeführt. Die Trennung von Ethanol-Wasser-Gemischen mittels Pervaporation wird üblicherweise bei einer Temperatur von 70 bis 90°C durchgeführt, während die Trennung mittels der Dampfpermeation bei einer Temperatur von mehr als 100°C durchgeführt wird. Für diese Verfahren ist eine erfindungsgemäße Membran als Trennmembran besonders geeignet, da sie eine höhere Temperaturbeständigkeit aufweist als Membranen auf Basis von organischen Polymeren.

[0097] Die Abbildungen Fig. 1 bis Fig. 6 stellen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Membran bzw. Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens dar, ohne dass das Verfahren oder die Membran auf diese Ausführungsarten beschränkt sein sollen.

[0098] Fig. 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer erfindungsgemäßen Membran, die durch Zuführen einer Natriumsilikat-Lösung zur einen Seite und Zuführen einer Natriumaluminat-Lösung zur anderen Seite eines Trägermaterials gemäß Beispiel 1, hergestellt wurde. Die aufgenommene Seite der Membran war im Herstellungsverfahren der Natriumsilikat-Lösung zugewandt und zeigt auf eine fast einheitliche Oberfläche.

[0099] In Fig. 2 ist eine Vergrößerung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der erfindungsgemäßen Membran aus Fig. 1 dargestellt. Auf dieser Vergrößerung sind die Ecken kubusförmiger Kristallite zu erkennen, welche die Oberfläche der Membran bedecken. Gemäß einer Röntgenbeugungsanalyse handelt es sich bei diesen Kristalliten um Zeolith A ( $\text{Na}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ).

[0100] Fig. 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer erfindungsgemäßen Membran, die durch Zuführen einer Natriumsilikat-Lösung zur einen Seite und Zuführen einer Natriumaluminat-Lösung zur anderen Seite eines Trägermaterials gemäß Beispiel 1, hergestellt wurde. Die aufgenommene Seite der Membran war im Herstellungsver-

ren der Natriumaluminat-Lösung zugewandt und zeigt Kristallite auf ihrer Oberfläche.

[0101] In Fig. 4 ist eine Vergrößerung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der erfindungsgemäßen Membran aus Fig. 3 dargestellt. Gemäß einer Röntgenbeugungsanalyse handelt es sich bei den Kristalliten wahrscheinlich um Boehmit, einem Aluminium-Metahydroxyd ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ).

5 [0102] In Fig. 5 ist das Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe der in den Fig. 1 und 2 dargestellten Seite der erfindungsgemäßen Membran dargestellt. Auf der Y-Achse ist die Intensität der Reflexe aufgetragen und auf der X-Achse sind die  $2\theta$ -Beugungswinkel aufgetragen. Unterhalb der X-Achse sind die theoretisch berechneten Reflexmuster dreier Verbindungen zur leichteren Zuordnung der gemessenen Reflexe aufgetragen. Das obere dieser Reflexmuster ist das Reflexmuster für Korund, das mittlere Reflexmuster ist das für den Zeolithen A berechnete Reflexmuster und das untere ist das Reflexmuster für die Verbindung Taenit, eine Eisen-Nickel-Legierung.

10 [0103] Unter Verwendung der berechneten Reflexmuster ist deutlich zu erkennen, dass in der Probe der erfindungsgemäßen Membran die Verbindung Zeolith A vorhanden ist.

[0104] Fig. 6 zeigt einen Behälter B, der durch das Trägermaterial T in die zwei Kammern K1 und K2 unterteilt ist. Über den Kammern K1 und K2 sind die Vorratsbehälter V1 und V2 angebracht, die je über eine Leitung, die je einen Hahn H1 und H2 aufweisen, mit den Kammern verbunden sind. Bei einem automatisch gesteuerten Betrieb sind die Hähne fernbedienbar von einer zentralen Steuereinheit Z ausgeführt.

#### Beispiel 1

20 [0105] Als Trägermaterial wurde eine nach WO 99/15262 hergestellte Filtrationsmembran verwendet, die dadurch erhalten wurde, dass ein Sol aus 120 g Titanetraisoxyd, 60 g Wasser, 100 g Salzsäure (25%ig) und 280 g Aluminiumoxid (SC530SG, Fa. Alcoa, Deutschland) auf einen Träger aus einem Quadratmaschengewebe aus Edelstahl (Paul GmbH, Deutschland) mit einer Maschenweite von 150  $\mu\text{m}$  aufgetragen wurde und bei 350°C für 10 Minuten verfestigt wurde, verwendet. Das Trägermaterial hat eine Dicke von 0,1 mm. Das Trägermaterial, also die Filtrationsmembran, wurde in einem Becken, welches eine Halterung aufwies, so fixiert, dass das Trägermaterial das Becken in zwei gleich große Kammern aufteilte. In die eine Kammer wurde eine 22%ige Lösung von Natriumaluminat in Wasser gegeben. Gleichzeitig wurde in die zweite Kammer eine 34%ige Lösung von Natriumsilikat in Wasser gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde ließ man die überschüssigen Reaktionskomponenten aus den Kammern ablaufen. Das Trägermaterial, in welchem sich die Vorstufe einer trennaktiven Schicht ausgebildet hatte, wurde in einen Reaktor überführt, in welchem es im geschlossenen Dampfraum über 24 Stunden auf 90°C erhitzt wurde.

30 [0106] Es wurde eine Zeolithmembran erhalten, deren trennaktive Schicht aus einer dünnen Schicht von Kristallen vom Zeolith-Typ A besteht, wobei durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen festgestellt wurde, dass auf der Natriumsilikat-Lösung zugewandten Seite der Membran auch an der Oberfläche Zeolithkristalle gewachsen sind. Durch den verwendeten Zeolithyp hat die Zeolithmembran eine maximale Porenweite von 0,4 nm.

35 [0107] Es wurden Versuche mit dieser Zeolithmembran durchgeführt. Die Membran eignet sich zur Trennung von Wasser und Ethanol aus Wasser-Ethanol Gemischen. Die Fähigkeit zur Stofftrennung bleibt auch noch dann vorhanden, wenn die Membran auf einen Radius von 10 cm gebogen wurde.

#### Patentansprüche

- 40 1. Membran, die ein stoffdurchlässiges Trägermaterial und zumindest eine trennaktive Schicht aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Membran zumindest eine trennaktive Schicht in dem stoffdurchlässigen Trägermaterial aufweist.
- 45 2. Membran mit zumindest einer trennaktiven Schicht in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial, die durch Zuführen von zumindest zwei der zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten von verschiedenen Seiten des stoffdurchlässigen Trägermaterials, anschließende Reaktion der Komponenten in einer Reaktionsfläche innerhalb des Trägermaterials zu einer für die Komponenten undurchlässigen Schicht und anschließende Behandlung der durch die Reaktion entstandenen Schicht erhältlich ist.
- 50 3. Membran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren der trennaktiven Schicht eine Porenweite von kleiner 10 nm aufweisen.
4. Membran nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren eine Porenweite von kleiner 1 nm aufweisen.
5. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das stoffdurchlässige Trägermaterial Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien aufweist.
- 55 6. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das stoffdurchlässige Trägermaterial Gewebe, Vliese, Sinterpulver oder Sinterfasern aus Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien aufweist.
7. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das stoffdurchlässige Trägermaterial ein Material ist, welches als Mikrofiltrationsmembran, Ultrafiltrationsmembran, Nanofiltrationsmembran oder Gasseparationsmembran verwendet werden kann.
- 60 8. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das stoffdurchlässige Trägermaterial eine homogene Porosität aufweist.
9. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das stoffdurchlässige Trägermaterial eine inhomogene Porosität aufweist.
- 65 10. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das stoffdurchlässige Trägermaterial Bereiche mit größerer und Bereiche mit kleinerer Porosität aufweist.
11. Membran nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereiche mit größerer und Bereiche mit kleinerer Porosität schichtartig aufgebaut sind.

# DE 100 55 612 A 1

12. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Porösität beim Übergang von einer zu nächsten Schicht zunimmt oder abnimmt.
13. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die trennaktive Schicht kristallin ist.
14. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, Molekularsiebeigenschaften aufweist. 5
15. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die trennaktive Schicht zumindest eine kristalline Verbindung aus einem natürlichen und/oder synthetischem Zeolith, einem Alumosilikat, einem Alumophosphat und/oder einem Metallalumophosphat aufweist.
16. Membran nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die trennaktive Schicht zumindest einen Kristall einer Verbindung ausgewählt aus den Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen aufweist. 10
17. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die trennaktive Schicht im Inneren des Trägermaterials mittig zwischen den beiden Seiten des Trägermaterials angeordnet ist. 15
18. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die trennaktive Schicht im Inneren des Trägermaterials außermittig zwischen den beiden Seiten des Trägermaterials angeordnet ist.
19. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran flexibel ist. 20
20. Verfahren zur Herstellung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in einem stoffdurchlässigen Trägermaterial eine trennaktive Schicht synthetisiert wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Trägermaterial eine trennaktive Schicht aus zumindest einer kristallinen Verbindung ausgewählt aus den Zeolithen NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-5, ZK-4, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen synthetisiert wird. 25
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die trennaktive Schicht oder eine Vorstufe der trennaktiven Schicht durch Zuführen von zumindest zwei zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten in ein stoffdurchlässiges Trägermaterial und Reaktion der Komponenten in dem Trägermaterial hergestellt wird. 30
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest zwei der zur Synthese der trennaktiven Schicht notwendigen Komponenten von unterschiedlichen Seiten dem Inneren des Trägermaterials zugeführt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Reaktion der Komponenten im Trägermaterial eine Vorstufe der trennaktiven Schicht hergestellt wird, die durch eine weitere Behandlung in die trennaktive Schicht überführt wird. 35
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Vorstufe thermisch oder hydrothermal bei einer Temperatur von 70 bis 400°C durchgeführt wird.
26. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass in und/oder auf dem Trägermaterial, in welchem die trennaktive Schicht oder deren Vorstufe synthetisiert werden soll, vor dieser Synthese Hilfskristalle aufgebracht werden. 40
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfskristalle durch Tiefenfiltration einer trennaktiven Substanz aufweisenden Flüssigkeit und anschließende Trocknung des Trägermaterials in und/oder auf das Trägermaterial aufgebracht werden.
28. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfskristalle bei der Herstellung des Trägermaterials in und/oder auf das Trägermaterial gebracht werden. 45
29. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfskristalle durch Ein- und/oder Aufbringen einer Syntheselösung für die Herstellung von Hilfskristallen und anschließendes Trocknen hergestellt werden.
30. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfskristalle Kristalle zumindest einer Verbindung ausgewählt aus den Zeolithen A, NaA, CaA, Erionit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-12, Beta, L, ZSM-4, Omega, X, Y, NaX, NaY, CaY, REY, US-Y, Mordenite, ZK-4 oder ZK-5, den Alumosilikaten, den Alumophosphaten, den Metallalumophosphaten, den Metallaluminophosphosilikaten oder Mischungen dieser Verbindungen umfassen. 50
31. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponenten, aus welchen die trennaktive Schicht oder die Vorstufe zu dieser synthetisiert werden, zumindest eine hydrolisierbare metallorganische Verbindung und Wasser eingesetzt werden. 55
32. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponenten, aus welchen die trennaktive Schicht oder die Vorstufe zu dieser synthetisiert werden, zumindest ein Metallsilikat, ein Metallaluminat, ein Metallphosphat oder eine Mischung dieser Verbindungen eingesetzt werden.
33. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponenten, aus welchen die trennaktive Schicht oder die Vorstufe zu dieser synthetisiert werden, zumindest ein Silikonpolymer und zumindest eine Lauge eingesetzt werden. 60
34. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19 für die Trennung von Gemischen aus Verbindungen oder Molekülen.
35. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19 für die Abtrennung von Verbindungen oder Molekülen, die eine durchschnittliche Größe von kleiner 10 nm aufweisen. 65
36. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19 für die Trennung von Gemischen aus Verbindungen oder Molekülen, die bei gleichem Molekulargewicht ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten

# DE 100 55 612 A 1

an Zeolithporenwänden oder eine unterschiedliche Geometrie und/oder Struktur aufweisen.

37. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19 als Membran in der Pervaporation oder der Dampfpermeation.

5

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

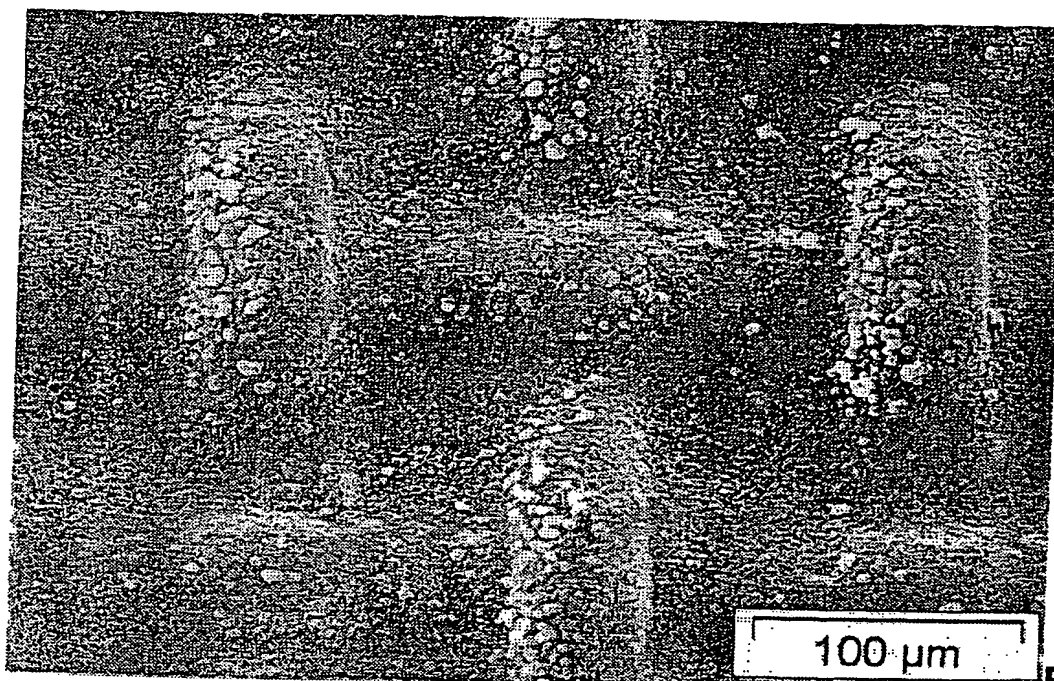


Fig. 1

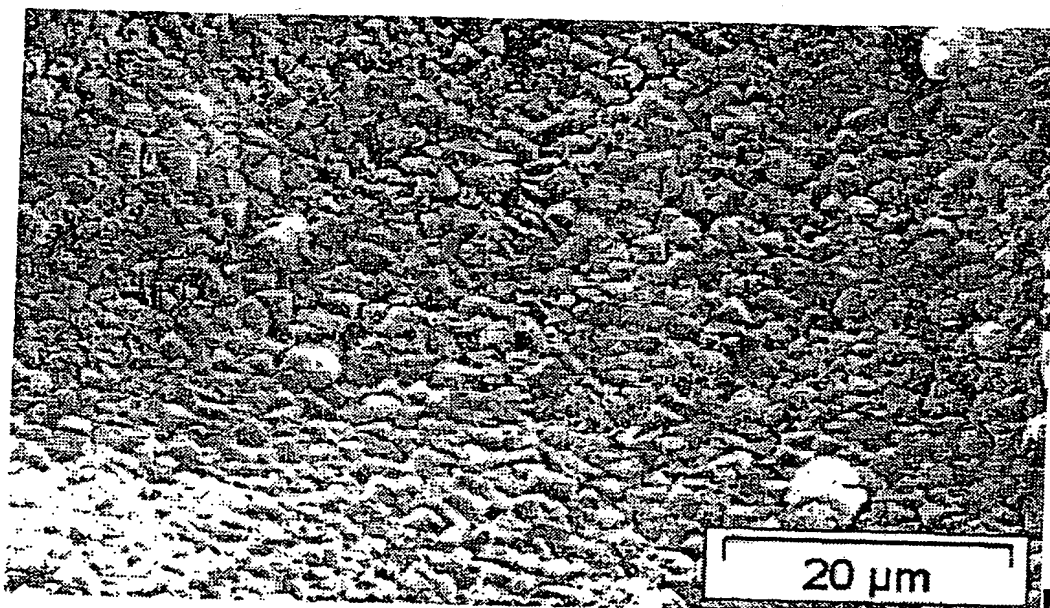
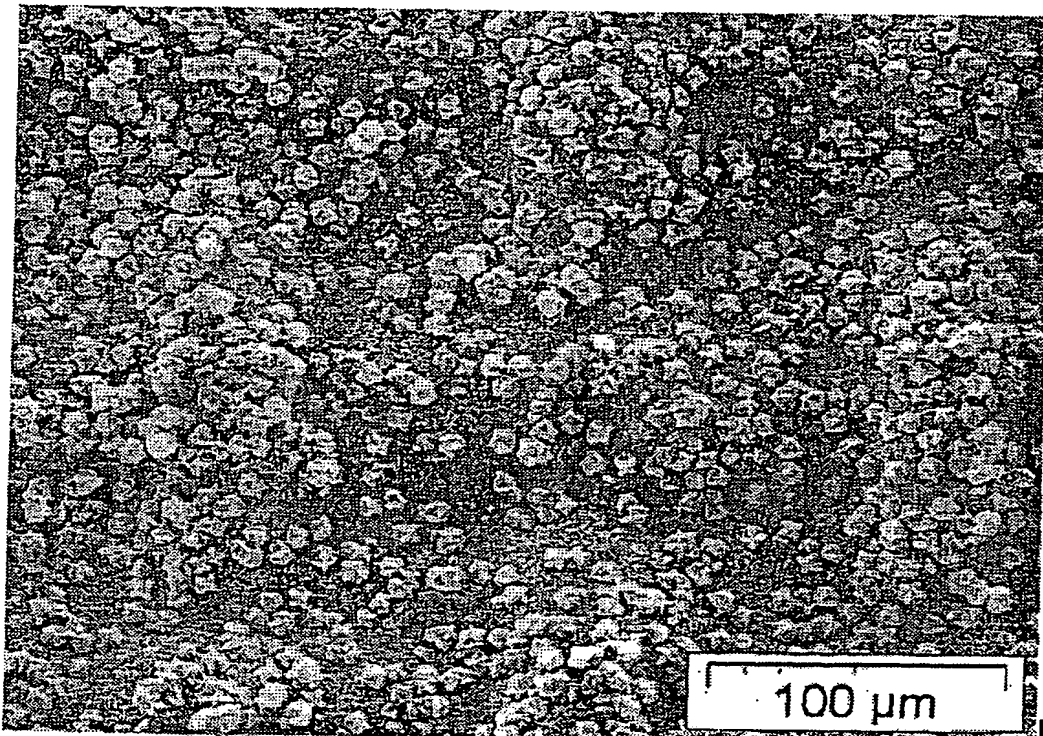
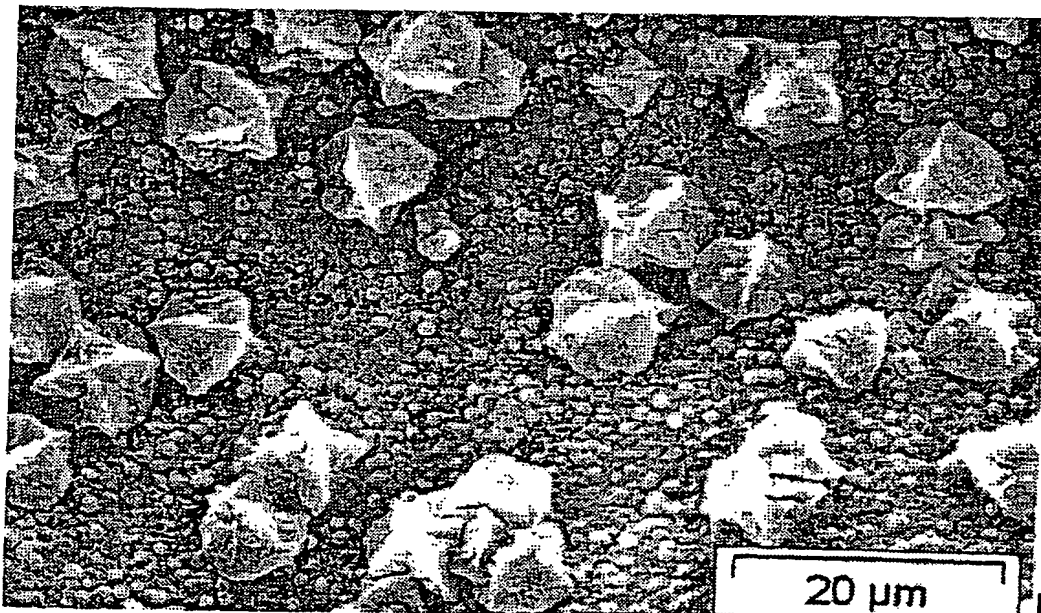


Fig. 2



**Fig. 3**



**Fig. 4**

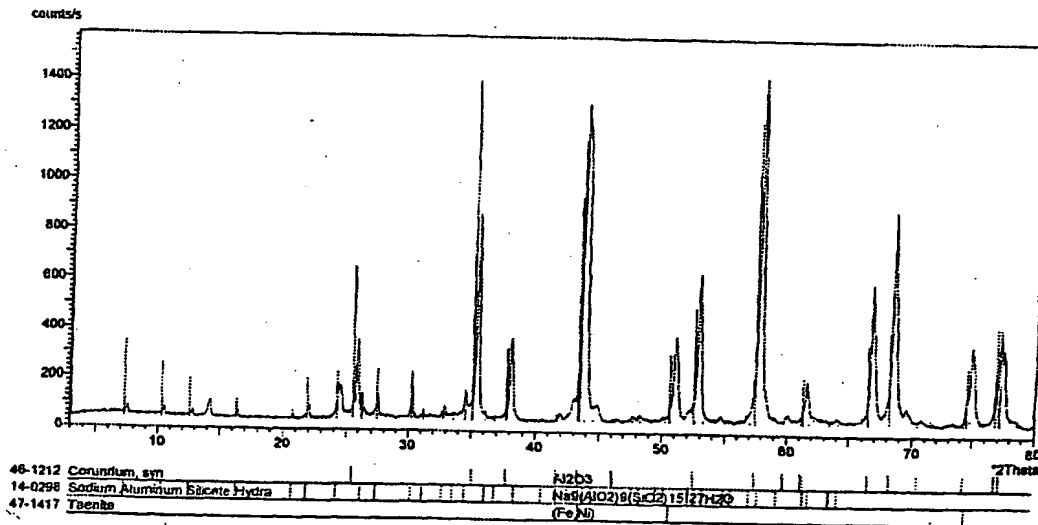


Fig. 5

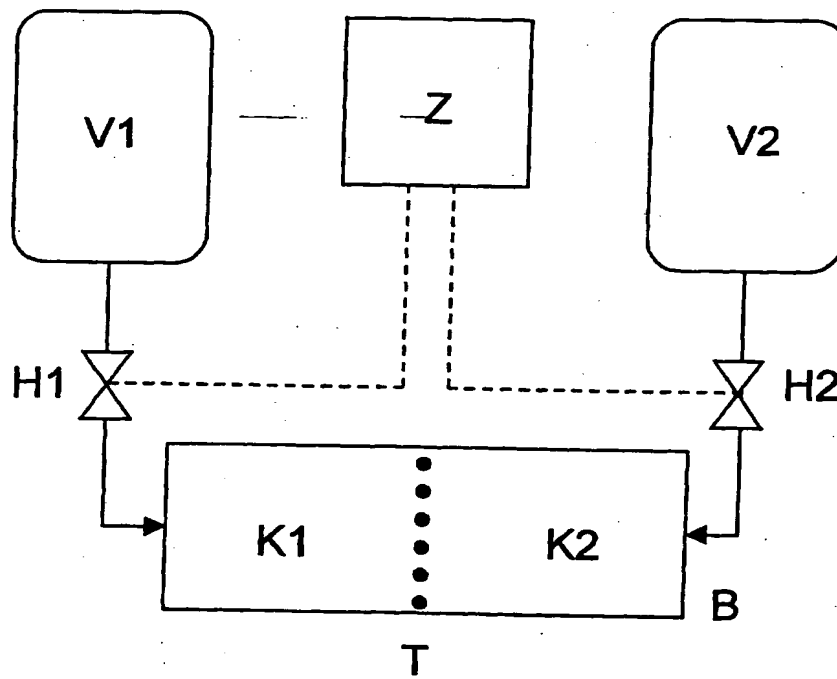


Fig. 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**